

GELLING AGENT FOR AQUEOUS LIQUID MATERIAL AND SANDBAG ALTERNATIVE USING GELLING AGENT

Publication number: JP2003082633

Publication date: 2003-03-19

Inventor: YAMAGUCHI TAKESUKE; ZENITANI YUKIO; KASUYA KAZUHIRO

Applicant: SANYO CHEMICAL IND LTD

Classification:

- International: E02B3/04; E02B3/04; (IPC1-7): E02B3/04

- european:

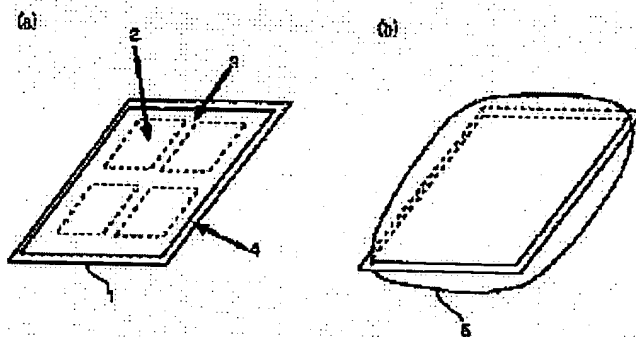
Application number: JP20010273565 20010910

Priority number(s): JP20010273565 20010910

Report a data error here

Abstract of JP2003082633

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gelling agent which has its covering bag protected from being broken during transportation or handling thereof, and quickly gellifies an aqueous liquid material at the time of its use, and to provide a sandbag alternative using the gelling agent. **SOLUTION:** The gelling agent for the aqueous liquid material is a powder- type and/or granular hydrophilic resin sealed in a sheet. According to the gelling agent, at least part of the sheet is permeable, and at least part of the sheet is sealed with a water-insoluble and/or water-hardly-soluble resin. Further, the sealing strength of the resin is in the range of 0.01 kgf/15 mm to 20 kgf/15 mm. The gabion is formed by using the gelling agent.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-82633
(P2003-82633A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
E 0 2 B 3/04	3 0 1	E 0 2 B 3/04	3 0 1 2 D 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-273565(P2001-273565)

(22) 出願日 平成13年9月10日 (2001.9.10)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 山口 武亮

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 銭谷 幸雄

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 糟谷 和宏

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

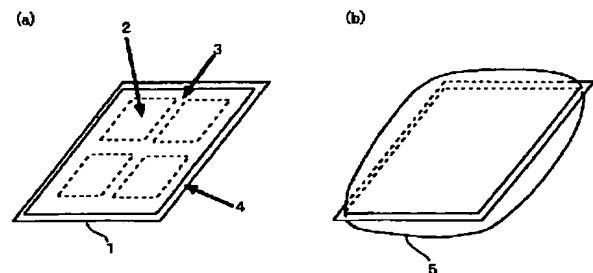
Fターム(参考) 2D018 AA06 AA07

(54) 【発明の名称】 水性液状物用ゲル化材及びゲル化材を用いた土のう代替品

(57) 【要約】

【課題】 輸送時や取り扱い時に破袋せず且つ使用時には素早く水性液状物をゲル化させるゲル化材及び土のう代替品を提供する。

【解決手段】 粉末状及び／又は粒状の吸水性樹脂がシートに包まれシールされてなるゲル化材であって、該シートの少なくとも一部が透水性であり且つ該シートの少なくとも一部が水不溶性及び／又は水難溶性樹脂でシールされてなるものであり且つ該シール強度が0.01kgf/15mm～20kgf/15mmであることを特徴とする水性液状物用ゲル化材及びゲル化材を用いた土のうである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粉末状及び／又は粒状の吸水性樹脂がシートに包まれシールされてなるゲル化材であって、該シートの少なくとも一部が透水性であり且つ該シートの少なくとも一部が水不溶性及び／又は水難溶性樹脂でシールされてなるものであり且つ該シール強度が $0.01 \text{ kg f / 15 mm} \sim 20 \text{ kg f / 15 mm}$ であることを特徴とする水性液状物用ゲル化材。

【請求項 2】 前記シートが綿及び／又はパルプからなるものである請求項 1 記載の水性液状物用ゲル化材。

【請求項 3】 前記水不溶性及び／又は水難溶性樹脂のシール前の形態がフィルム状、コーティング剤、接着剤から選ばれるものである請求項 1 又は 2 記載の水性液状物用ゲル化材。

【請求項 4】 前記水不溶性及び／又は水難溶性樹脂が塩化ビニル系樹脂、オレフィン系樹脂、エポキシ樹脂の中から選ばれる少なくとも一種以上の樹脂である請求項 1～3 のいずれか一項に記載の水性液状物用ゲル化材。

【請求項 5】 前記吸水性樹脂の純水に対する吸水性が $10 \sim 1,000$ 倍、ゲル強度が $10,000 \sim 50,000 \text{ dyne / cm}^2$ である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の水性液状物用ゲル化材。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか一項に記載のゲル化材が透水性の袋の中に封入されてなる土のう代替品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水性液状物用ゲル化材及びゲル化材を用いた土のう代替品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水性液状物に投入してゲル化（固化）できる袋状のゲル化材として、吸水性樹脂を水崩壊性の紙と水溶性のフィルムを貼り合わせたラミネートシートに包まれたものが知られている（例えば、特開平 4-239087 号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ラミネートシートの強度が不十分であり、特に乾燥時には弱くなり輸送時や取り扱い時にシートが破れるという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、ゲル化材のシートの強度を強くしてシートの破裂を防止すると同時に、膨潤時にシール部が破壊するように工夫することによりゲル化機能を発揮する本発明に到達した。即ち本発明は、粉末状及び／又は粒状の吸水性樹脂がシートに包まれシールされてなるゲル化材であって、該シートの少なくとも一部が透水性であり且つ該シールされる部分の少なくとも一部が水不溶性及び／又は水難溶性樹脂でシールされて

なるものであり且つ該シール強度が $0.01 \text{ kg f / 15 mm} \sim 20 \text{ kg f / 15 mm}$ であることを特徴とする水性液状物用ゲル化材；及びこのゲル化材が透水性の袋の中に封入されてなる土のう代替品である。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明において、粉末及び／又は粒状の吸水性樹脂としては、例えば下記の（１）～（５）が挙げられる。

- （１）デンプン、セルロース等の多糖類（イ）と、水性単量体及び／又は加水分解により水溶性となる単量体から選ばれる１種以上の単量体（ロ）と、架橋剤（ハ）とを必須成分として重合させ、必要により加水分解を行うことにより得られる吸水性樹脂。（イ）としてはペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、ショ糖、セルロース、CMC、デンプン等が挙げられる。（ロ）としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びそれらの塩が挙げられる。カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体の例としては、例えば、不飽和モノ又はポリ（２価～６価）カルボン酸〔（メタ）アクリル酸（アクリル酸及び／又はメタアクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる）、マレイン酸、マレイン酸モノアルキル（炭素数 1～9）エステル、フマル酸、フマル酸モノアルキル（炭素数 1～9）エステル、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル（炭素数 1～9）エステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、ケイ皮酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキル（炭素数 1～9）エステル等〕及びそれらの無水物〔無水マレイン酸等〕等が挙げられる。スルホン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、脂肪族又は芳香族ビニルスルホン酸（ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等）、２-ヒドロキシ-３-（メタ）アクリロキシプロピルスルホン酸、（メタ）アクリルアルキルスルホン酸〔（メタ）アクリル酸スルホエチル、（メタ）アクリル酸スルホプロピル等〕、（メタ）アクリルアミドアルキルスルホン酸〔２-アクリルアミド-２-メチルプロパンスルホン酸等〕等が挙げられる。リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル〔２-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、フェニル-２-アクリロイルロキシエチルホスフェート等〕等が挙げられる。

【0006】 上記カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を含有する水溶性単量体の塩〔例えばアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩等）、アミン塩もしくはアンモニウム塩等〕等が挙げられる。アミド基含有

モノマー〔例えば(メタ)アクリルアミド等〕、3級アミノ基含有モノマー〔例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等〕、第4級アンモニウム塩基含有モノマー〔例えば上記3級アミノ基含有モノマーの4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)等〕、エポキシ基含有モノマー〔例えばグリシジル(メタ)アクリレート等〕、その他モノマー〔4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン等〕等が挙げられる。

【0007】これらは2種以上併用してもよい。これらの中で好ましい水溶性単量体は、カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びその塩であり、更に好ましくは不飽和モノ又はポリカルボン酸及びその塩、特に好ましくは(メタ)アクリル酸及びその塩である。

【0008】(ハ)としては、例えば、ラジカル重合性二重結合を2個以上有する架橋剤、ラジカル重合性二重結合と反応性官能基とを有する架橋剤、反応性官能基を2個以上有する架橋剤などが挙げられる。

【0009】ラジカル重合性二重結合を2個以上有する化合物の具体例としては、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビス(メタ)アクリルアミド類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ又はトリ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン及びペンタエリスリトールトリアリルエーテル等

が挙げられる。

【0010】(イ)、(ロ)の官能基と反応し得る官能基を少なくとも1個有し、且つ少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有する化合物〔例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等〕が挙げられる。

【0011】(イ)、(ロ)の官能基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物の具体例としては、グリオキサール、ポリカルボン酸類、ポリグリシジル化合物、多価アルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン等)、アルカノールアミン(例えば、ジエタノールアミン等)、及びポリアミン(例えば、ポリエチレンジアミン等)、多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、ジビニル化合物、アリロキシアルカン類などが挙げられる。

【0012】これらの架橋剤は2種類以上を併用しても良い。これらのうち好ましいものは、ラジカル重合性二重結合を2個以上有する共重合性の架橋剤であり、更に

好ましくはN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリアリルアミンである。

【0013】(イ)、(ロ)及び(ハ)の割合、吸水性樹脂の製造法は特に限定されない。吸水性樹脂の具体例としては特開昭52-25886号、特公昭53-46199号、特公昭53-46200号及び特公昭55-21041号公報に記載されているものが挙げられる。

【0014】(2)上記(イ)と(ロ)とを重合させたもの(デンブナーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、セルロース-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物等)；

(3)上記(イ)の架橋物(カルボキシメチルセルロースの架橋物等)；

(4)上記(ロ)と(ハ)との共重合体(架橋されたポリアクリルアミドの部分加水分解物、架橋されたアクリル酸-アクリルアミド共重合体、架橋されたポリスルホン酸塩(架橋されたスルホン化ポリスチレン等)、架橋されたポリアクリル酸塩/ポリスルホン酸塩共重合体、ビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物

(特開昭52-14689号及び特開昭52-27455号公報に記載されているもの等)、架橋されたポリアクリル酸(塩)、架橋されたアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、架橋されたポリビニルピロリドン、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコール)；並びに、

(5)自己架橋性を有する上記(ロ)の重合体(自己架橋型ポリアクリル酸塩等)；

が挙げられる。以上例示した吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。

【0015】これらの吸水性樹脂のうち、好ましいものは、(1)、(4)として例示したもののうち、架橋ポリアクリルアミド共重合体、架橋されたポリアクリル酸(塩)、架橋されたアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコールである。

【0016】中和塩の形態の吸水性樹脂である場合の塩の種類及び中和度については特に限定はないが、塩の種類としては好ましくはアルカリ金属塩、さらに好ましくはナトリウム塩及びカリウム塩であり、酸基に対する中和度は好ましくは50~90モル%、さらに好ましくは60~80モル%である。

【0017】上記(1)、(4)として例示したものの場合、架橋剤の使用量は、水溶性単量体と架橋剤の合計質量に基づいて、好ましくは0.001~5質量%であり、さらに好ましくは0.05~2質量%、特に好まし

10

20

30

40

50

くは 0.1～1 質量%である。

【0018】架橋剤の量が 0.001 質量%より少ない場合は、吸水性樹脂の重要な機能である吸水・保水能力が小さくなり、吸水後のゲルはゾル状となりやすい。更に、重合後の含水ゲル状重合体の乾燥性が低下し、生産性が非効率である。一方 5 質量%を超える場合、逆に架橋が強くなりすぎ、吸水・保水能力が低下する。更に、吸収速度も遅くなる。

【0019】吸水性樹脂の製造に当たり、重合方法については特に限定されず、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、噴霧重合法、光開始重合法、放射線重合法などが例示される。好ましい重合方法は、ラジカル重合開始剤を使用して水溶液重合する方法である。この場合のラジカル重合開始剤の種類と使用量、ラジカル重合条件についても特に限定はなく、通常と同様とできる。なお、これらの重合系に、必要により各種添加剤、連鎖移動剤（例えばチオール化合物等）等を添加しても差し支えない。

【0020】重合して得られる吸水性樹脂の含水ゲル状重合体を乾燥後、粉碎し、さらに必要により粒度調整して得られる吸収剤粒子の表面近傍を、カルボキシル基等の酸基及び／又はその塩基と反応しうる官能基を少なくとも 2 個有する架橋剤で表面架橋して吸水性樹脂とすることもできる。このような表面架橋型の吸水性樹脂は、常圧下だけでなく加圧下においても吸収性能と吸収速度に優れ、かつゲル強度も大きくなるので、本発明に好適である。

【0021】表面架橋に使用する架橋剤としては、従来から使用されている公知の架橋剤が適用できる。具体的な例としては、1 分子中にエポキシ基を 2～10 個有するポリグリシジルエーテル化合物〔エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1, 3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール（重合度 2～100）ジグリシジルエーテル、ポリグリセロール（重合度 2～100）ポリグリシジルエーテル等〕；2 価～20 価のポリオール化合物〔グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール（重合度 2～100）等〕；2 価～20 価のポリアミン化合物（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）；分子量 200～500, 000 のポリアミン系樹脂（ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂等）、アルキレンカーボネイト〔エチレンカーボネイト等〕、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、ポリイミン化合物等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、比較的低い温度で表面架橋を行わせることができるという点で、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリアミン系樹脂及びアジリジン化合物である。

【0022】表面架橋における架橋剤の量は、架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能などにより種々変化させることができるため特に限定はないが、吸水性

樹脂に対して好ましくは 0.001～3 質量%、さらに好ましくは 0.01～2 質量%、特に好ましくは 0.05～1 質量%である。架橋剤の量が 0.001 質量%未満では表面架橋を行わない吸水性樹脂と性能面で大差はない。一方、3 質量%を越えると、吸収性能が低下する傾向にある。

【0023】本発明において吸水性樹脂は粉末及び／又は粒状として使用する。粉末及び／又は粒状の形態、大きさは特に限定はないが、粉末の場合は平均粒子径（質量メジアン粒径）は好ましくは 50～1000 ミクロンであり、25～1200 ミクロンの範囲の粒子が 95 質量%以上となるように粉碎したものをを用いることができる。特に好ましくは平均粒径が 100～600 ミクロンであり、50～850 ミクロンの範囲の粒子が 95 質量%以上である。

【0024】吸水性樹脂の純水に対する吸水性は大きい程好ましく、好ましくは 10～1,000 倍、特に好ましくは 100～1,000 倍である。吸水性が 10 倍以上であると吸水した後膨潤する度合いが大きくなる。また、吸水性樹脂のゲル強度も大きい程好ましく、好ましくは 10,000～50,000 ダイン/cm²であり、特に好ましくは 20,000～50,000 ダイン/cm²である。ゲル強度が 10,000 ダイン/cm²倍以上であると膨潤した後の袋のシール部を押し広げる力が強い。吸水性、ゲル強度は下記の方法で測定した。

【0025】〔吸水性の測定法〕：250 メッシュのナイロン製網で作成したティーバッグ（縦 20 cm、横 10 cm）に、30～100 メッシュ（150～500 μ）の粒径に調整した吸水性樹脂 0.2 g を入れ、純水 500 ml 中に 1 時間浸漬して吸収させた後、15 分間吊して水切りしてから増加質量を測定して純水に対する吸水性とする。

〔ゲル強度の測定法〕：予め吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸液量（Mg/g）を上記吸水性測定と同じティーバッグ法（JIS K7223-1996 に準拠）で測定した。（M×0.75）g の生理食塩水を 100 cc のビーカーに採り、600 rps で攪拌しながら 1 g の吸水性樹脂（150～250 ミクロン）を添加して均一に吸収させ、表面が平滑な吸液ゲルを作製する。この吸液ゲルを 25℃に保温し、下記の条件でネオカードメーター（飯尾電機社製、M302 型）を用いてゲル強度を測定した。

荷 重 : 200 g

感圧軸の直径 : 3 mm φ

感圧軸の降下速度 : 0.36 cm/秒

【0026】本発明において使用する吸水性樹脂を包むシートは少なくとも一部が透水性である。このようなシートとしては柔軟性があればよいが、該シートにより吸水性樹脂を包んでシールし、これを水性液状物に浸漬させたときに吸水性樹脂が吸水膨潤してもその膨潤力では

すぐに破れない程度の湿潤強度があれば特にその形態、材質は限定されない。また、運搬等の作業時にも破れない程度の一定以上の常態強度も必要である。

【0027】ここで透水性は100mlの25℃のイオン交換水が100cm²の面積を通過する時間(秒)で表すと30秒以下であり、好ましくは15秒以下であり、特に好ましくは5秒以下であることを指す。常態強度は縦／横とも2kg/cm以上、好ましくは3kg/cm以上の引張強度が必要であり、湿潤強度(25℃のイオン交換水に1分浸漬後の引張強度)は0.05kg/cm以上、好ましくは0.1kg/cm以上必要である。従来の水崩壊紙等は湿潤強度が小さすぎて必ずしも好ましくない。

【0028】本発明においてシートに透水性を付与する方法としては、シートに貫通孔を形成して水が通るようにする他に、貫通孔を形成した部分を水溶性シートでラミネートするなどして水溶性高分子で被覆、該水溶性樹脂が水に溶解してすぐに孔が貫通する状態になり透水性が発現されるようにするものも含む。上記貫通孔の大きさは水が通れば特に限定はないが、好ましくは0.1～1mm、特に好ましくは0.1～0.5mmであり、吸水性樹脂の粉末及び／又は粒子が洩れにくいものであればよい。上記のような貫通孔を有するシートとしては例えば編布、織布、不織布等の布帛；ポリエチレン、ポリプロピレン等のシートに微細な孔を数多く形成したもの等のメッシュフィルム等が挙げられる。シートの厚みは0.1～5mmであるのが好ましい。シートを形成する材質としては例えばポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等及びその変性物等の合成樹脂又は繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、綿、羊毛、絹、パルプ繊維等の天然繊維等及びこれらの混紡、混織品などすべての繊維素材が適用できる。これらの中で好ましいのは綿、麻、パルプ繊維、ナイロン等の親水性を有する繊維からなるシートであり、さらに好ましくは綿及び／又はパルプからなるシートである。シートを形成する材質が親水性であることにより、水が貫通孔に容易に入るからである。親水性でない素材からなるシートは界面活性剤等で親水処理をしてから使用するのが好ましい。ここで親水性の指標としては、繊維等の材質を1.5cm×1.5cmの大きさに切り取り、25℃のイオン交換水の上に浮かべ10分以内に完全に濡れるか沈降するものであればよく、親水性でないものは10分でも水に濡れない。

【0029】上記貫通孔を形成した部分を被覆する水溶性高分子としては、具体的には下記の(1)～(3)のものが挙げられる。

(1) 合成高分子

ポリビニルアルコール(ポバール；鹼化度は水に溶解すれば限定はないが、好ましくは70～98モル%であり、特に好ましくは75～95モル%)、ポリアクリル

アミド、水溶性アクリル樹脂(アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ヒドロキシエチル等の水溶性モノマーの単独又は共重合体)、水溶性ポリウレタン樹脂(イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと分子量400～4000のポリエチレンオキシド等のポリオール等との反応物等)、水溶性エポキシ樹脂(分子量400～4000のポリエチレンオキシド等のポリオールとエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリエポキシドとの反応物等)、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等；

(2) 半合成高分子

カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系；酸化澱粉、変性澱粉等の澱粉系等；

(3) 天然高分子

コーンスターチ、小麦澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉等の澱粉系；こんにゃくマンナン、ペクチン等の糖類；ふのり、寒天、アルギン酸ナトリウム等の海藻類；アラビアゴム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、トロロアオイ、トラガントガム等の植物粘質物；デキストラン、プルラン等の微生物による粘質物；にかわ、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質等；これらを2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましくは合成高分子であり、特に好ましくはポリビニルアルコールである。本発明に使用するシートは、上記のようなシートにより一部あるいは全体を構成する。また上記のようなシートは2種以上を併用してもよい。

【0030】本発明においては吸水性樹脂を封入するために、シール部分の少なくとも一部を水不溶性及び／又は水難溶性樹脂でシールする、すなわちシール部分のシートに水不溶性及び／又は水難溶性樹脂を存在させた後にシールする。シールに使用する水不溶性及び／又は水難溶性樹脂は、シールによりシートを接着した際のシール強度が0.01kgf/15mm～20kgf/15mmである必要がある。好ましくは0.05kgf/15mm～15kgf/15mm、特に好ましくは0.1kgf/15mm～10kgf/15mmのものが挙げられる。シール強度が0.01kgf/15mm未満であると強度が弱く、ゲル化材の運搬時や作業時に剥がれてしまう。20kgf/15mmを超えるとゲル膨潤時にシール部が剥がれにくく、ゲル化の時間が遅くなる。接着強度は下記の方法で測定できる。

〔シール強度〕接着強度測定装置で剥離強度(180°ピール剥離強度、引っ張り速度100mm/分、単位；kgf/15mm)を測定する。

【0031】ここで水不溶性樹脂とは常温20℃のイオン交換水に全く溶解しない樹脂のことであり、水難溶性樹脂とは20℃のイオン交換水に40μm厚のフィルムを5重量%となるように添加して60分間攪拌しても溶

け残りが生じるような樹脂のことである。溶け残りがなければ水溶性樹脂であり、全く溶解しなければ水不溶性樹脂と定義する。このような水不溶性及び／又は水難溶性樹脂としては上記のような性質を示すものであれば特に限定はなく、(i) 非反応型の樹脂でも (i i) シール時又はその後に反応して水に対して不溶性及び／又は難溶性となる反応型の樹脂でもよい。このようなものとしては、例えば下記のものが挙げられる。

【0032】(i) 非反応型樹脂

非反応型樹脂は熱可塑性であり、この樹脂の重量平均分子量は、好ましくは5,000~100万であり、特に好ましくは1万~50万である。また、この樹脂の軟化点としては通常30~300℃であり、好ましくは40~200℃であり、特に好ましくは50~150℃である。具体的には下記の①~⑤が挙げられる。

①ゴム；天然ゴム (NR) のほか、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、イソプレンゴム、ブチルゴム (IIR)、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレン非共役ジエンゴム、ポリクロロプレンゴム (CR)、ニトリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等；

②熱可塑性樹脂；

A. スチレン系樹脂 (例えば、スチレン重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体等)；

B. 塩化ビニル系樹脂 (例えば、高重合度塩化ビニル樹脂、部分架橋塩化ビニル樹脂、ニトリルゴム (NBR)、ウレタン樹脂あるいはポリエステル樹脂等と塩化ビニル樹脂とのブレンド物、ウレタン-塩化ビニル共重合体、ニトリルゴム (NBR)-塩化ビニル共重合体等)；

C. オレフィン系樹脂 (ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンゴムとポリオレフィンとの混合物、エチレン-プロピレンゴムにポリオレフィンをグラフト化した重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン等)；

【0033】D. ウレタン系樹脂 (ポリオール、ジイソシアネート、鎖延長剤をバルク重合あるいは溶液重合することにより得られる直鎖状のポリウレタン)；

E. エステル系樹脂 (芳香族ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体、芳香族ポリエステル-脂肪族ポリエステルブロック共重合体等)；

F. アミド系樹脂 (ポリエーテル-ポリアミドブロック共重合体、ポリエステル-ポリアミドブロック共重合体等)；

G. その他 (エチレン-酢酸ビニル共重合体若しくはそのケン化物、エチレン-アクリル酸塩共重合体、エチレ

ン-アクリル酸エステル共重合体等)；

③天然ワックス；

ミツロウ、牛脂等の天然ワックス等；

④長鎖脂肪酸；

ベヘン酸等；

⑤長鎖アルコール；

ベヘニルアルコール、ステアシルアルコール等；

これらはそれぞれ単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。これらのうちで好ましくは塩化ビニル系樹脂、オレフィン系樹脂であり、特に好ましくはポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンである。

【0034】(i i) 反応型樹脂

反応型樹脂はシール時又はその後に反応して接着機能を発揮するものであり、具体的には下記の①~④が挙げられる。

①ホルマリン縮合樹脂；尿素樹脂 (尿素とホルマリンとの反応物)、メラミン樹脂 (メラミンとホルマリンとの反応物)、フェノール樹脂 (フェノールとホルマリンとの反応物)、レゾルシノール樹脂 (レゾルシノールとホルマリンとの反応物等)；

【0035】②エポキシ樹脂；末端に反応性のエポキシ基を持つ分子量62~10000の化合物と適当な硬化剤と組み合わせ、硬化させることで製造され、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂 (エポキシ当量；65~1000) と硬化剤 (ポリアミン、酸無水物、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリメルカプタン類等) との反応物 (エポキシ基と各官能基との比率はモル比で1:10~10:1) 等が挙げられる。具体的には下記のものが挙げられる。

(1) グリシジルエーテル型

(i) 2価フェノール類のジグリシジルエーテル

炭素数6~30の2価フェノール類のジグリシジルエーテル例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、1,5-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロレンジグリシジルエーテル、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン 3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0036】 (i i) 3価～6価又はそれ以上の、多価フェノール類のポリグリシジルエーテル

炭素数6～50又はそれ以上で、分子量110～5,000の3価～6価又はそれ以上の多価フェノール類のポリグリシジルエーテル例えば、ピロガロールトリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタントラグリシジルエーテル、トリスメチル-tert-ブチル-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、4,4'-オキシビス(1,4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4,4'-オキシビス(1,4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂(分子量400～5,000)のグリシジルエーテル、リモネンフェノールノボラック樹脂(分子量400～5,000)のグリシジルエーテル、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、又はホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノール(分子量400～5,000)のポリグリシジルエーテル、及びレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られる分子量400～5,000のポリフェノールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0037】 (i i i) 脂肪族2価アルコールのジグリシジルエーテル

炭素数2～100、分子量62～5,000のジオールのジグリシジルエーテル例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール(分子量150～4,000)ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール(分子量180～5,000)ジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコール(分子量200～5,000)ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキシド〔エチレンオキシド又はプロピレンオキシド(1～20モル)〕付加物のジグリシジルエーテル等が挙げられる。

(i v) 3価～6価又はそれ以上の脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル

炭素数3～50又はそれ以上で、分子量76～10,000の3価～6価又はそれ以上の多価アルコール類のグリシジルエーテル例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘキサグリシジルエーテル、ポリ(n=2～5)グリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げら

れる。

【0038】 (2) グリシジルエステル型

炭素数6～20又はそれ以上で、2価～6価又はそれ以上の芳香族ポリカルボン酸のグリシジルエステル、及び炭素数6～20又はそれ以上で、2価～6価又はそれ以上の脂肪族もしくは脂環式ポリカルボン酸のグリシジルエステルが挙げられる。

(i) 芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸類のグリシジルエステルとしては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル等；

(i i) 脂肪族もしくは脂環式ポリカルボン酸のグリシジルエステルとしては、上記フェノール系のグリシジルエステルの芳香核水添加物、ダイマー酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジグルタレート、ジグリシジリアジペート、ジグリシジピメレート、グリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体(重合度は例えば2～10)、トリカルバリル酸トリグリシジルエステル等が挙げられる。

【0039】 (3) グリシジリアミン型

炭素数6～20又はそれ以上で、2～10又はそれ以上の活性水素原子をもつ芳香族アミン類のグリシジリアミン及び脂肪族、脂環式若しくは複素環式アミン類のグリシジリアミンが挙げられる。

(i) 芳香族アミン類のグリシジリアミンとしては、N,N-ジグリシジリアニン、N,N-ジグリシジルトリイジン、N,N,N',N'-テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、N,N,N',N'-テトラグリシジリアミノジフェニルスルホン、N,N,N',N'-テトラグリシジリアジエチルジフェニルメタン、N,N,O-トリグリシジリアミノフェノール等；

(i i) 脂肪族アミン類のグリシジリアミンとしては、N,N,N',N'-テトラグリシジリアキシリレンジアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジリアヘキサメチレンジアミン等；

(i i i) 脂環式アミン類のグリシジリアミンとしては、N,N,N',N'-テトラグリシジリアキシリレンジアミンの水添化合物等が挙げられる。複素環式アミンのグリシジリアミンとしてはトリスグリシジリアミン等が挙げられる。

【0040】 (4) 鎖状脂肪族エポキシド

炭素数6～50又はそれ以上で2～6価又はそれ以上の鎖状脂肪族エポキシド、例えばエポキシ当量130～1,000のエポキシ化ポリブタジエン(分子量90～5,000)、エポキシ化大豆油(分子量130～5,000)等が挙げられる。

(5) 脂環式エポキシド

炭素数6～50又はそれ以上で、分子量98～5,000

0、エポキシ基の数1～4又はそれ以上の脂環式エポキシド例えば、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル3'、4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、及びビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ブチルアミン等が挙げられる。また、前記フェノール類のエポキシ化合物の核水添化物も含む。なお(1)～(5)以外のものでも、活性水素と反応可能なグリシジル基をもつエポキシ樹脂であれば使用できる。又、これらのポリエポキシド二種以上併用できる。

【0041】エポキシ樹脂の架橋剤としては、アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、カルボン酸およびカルボン酸無水物系硬化剤、レゾール型フェノール樹脂(フェノール-ホルマリン樹脂等)、ユリア樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート(TDI、IPDI等)、ブロックイソシアネート、ジシアングジアミド、有機酸ヒドラジド(味の素社製のアミキュア等)、イミダゾール(2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等)、ポリメルカプタン系硬化剤(メルカプトプロピオン酸エステル等)が挙げられる。これらのうちで好ましくはイミダゾール、カルボン酸およびカルボン酸無水物系硬化剤であり、特に好ましくはカルボン酸およびカルボン酸無水物系硬化剤である。アミン系硬化剤としては次の(i)～(v)が挙げられる。

(i) 脂肪族ポリアミン類(炭素数2～18、アミノ基数2～7)：脂肪族ポリアミン[炭素数2～6のアルキレンジアミン(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)など]、ポリアルキレン(炭素数2～6)ポリアミン[ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど]、これらのアルキル(炭素数1～4)またはヒドロキシアリル(炭素数2～4)置換体[ジアルキル(炭素数1～3)アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど]、脂環または複素環含有脂肪族ポリアミン[3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなど]；芳香環含有脂肪族ポリアミン類(炭素数8～15)[キシリレンジアミン、テトラクロール-p-キシリレンジアミンなど]；

【0042】(ii) 脂環式ポリアミン(炭素数4～15、アミノ基数2～3)、[例えば1,3-ジアミノシ

クロヘキサン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、4,4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン(水添メチレンジアニリン)等]；

(iii) ポリアミドポリアミン[例えばジカルボン酸(ダイマー酸等)と過剰の(酸1モル当り2モル以上の)ポリアミン類(上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンなど)との縮合により得られる分子量80～2,000のポリアミドポリアミン]；

(iv) ポリエーテルポリアミン[ポリエーテルポリオール(ポリアルキレングリコールなど)のシアノエチル化合物の水素化物]；

(v) 上記アミンの、エポキシド、不飽和化合物の付加物(アクリロニトリル等)、メチロール化合物との反応物；

【0043】ポリアミノアミド系硬化剤としては、高分子量ポリアミノポリアミド、低分子量ポリアミノポリアミドが使用できる。例えば市販のトーマイド(富士化成社製)、バーサミド(ヘンケル白水社製)、ラーカーマイト(大日本インキ社製)、サンマイト(三和化学社製)、ポリマイト(三洋化成工業社製)等が挙げられる。カルボン酸およびカルボン酸無水物系硬化剤としては、ドデセニルコハク酸、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物(重量平均分子量；750～850)、ポリアゼライン酸無水物(重量平均分子量；1200～1300)、ポリセバシン酸無水物(重量平均分子量；1600～1700)等の脂肪族カルボン酸及びその無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸等の脂環式カルボン酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の芳香族カルボン酸無水物、無水ヘット酸、テトラブromo無水フタル酸等のハロゲン系カルボン酸無水物等が挙げられる。これら硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂を100質量部として、好ましくは5～50質量部、さらに好ましくは10～40質量部である。これらを混合した後、後記の方法によって塗布又はコーティングした後反応させる。反応条件は好ましくは20～200℃であり、さらに好ましくは50～150℃であり、特に好ましくは80～120℃である。反応時間は好ましくは1～15時間であり、さらに好ましくは3～12時間である。

【0044】③ウレタン樹脂；発泡剤を除いて通常のポリウレタンフォームを製造する際に使用されるものと同じもの、すなわちポリオール、ポリイソシアネート、架橋剤、触媒、着色剤等が使用できる。製造法においても、例えばNCO末端プレポリマー(NCO%：1～10%)を作り、鎖延長剤により高分子化し、熱又は適当な架橋剤により硬化せしめるプレポリマー法およびポリオール、ジソシアネート、鎖延長剤、架橋剤を同時に混合して反応せしめるポリウレタンを得るワンショット法(イソシアネート/ポリオール等の活性水素=0.8/

10

20

30

40

50

1～10/1)により製造され、注型法、混練法で成形される。鎖延長剤は架橋剤の一種で二官能のものであり、二官能アミンが好ましい。プレポリマー法、ワンショット法においても反応条件は好ましくは40～150℃であり、さらに好ましくは50～100℃である。

【0045】ポリオールとしては、ポリウレタンに通常使用できるものが用いられ、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、エポキシ変成ポリオール、ポリヒドロキシアルカン、油変性ポリオール、ひまし油、主鎖が炭素-炭素結合よりなるポリオール、ポリオールの水酸基をアルコール又はカルボン酸で一部封鎖したエーテル化合物及びエステル化合物(以下ポリオールと略記)、およびこれらのポリオールの中でビニルモノマーを重合させて得られる重合体ポリオールが挙げられる。これら及びその他の化合物についても「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(編者:岩田敬治、日刊工業新聞社、昭和62年発行)に記載されているものが挙げられる。これらのうち好ましくはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びこれら2種の併用である。

【0046】ポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシアルキレンポリオールが挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオールとしては、少なくとも2個(好ましくは2～8個)の活性水素原子を有する化合物(例えば多価アルコール、多価フェノール、アミン類、ポリカルボン酸、リン酸など)にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物およびそれらの混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは多価アルコールである。多価アルコールとしては、2～8価で炭素数2～20のアルコールが挙げられる。2価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-または1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール、およびシクロヘキサジオール、キシレングリコールおよび特公昭45-1474号公報記載の環状基を有するジオールが挙げられ; 3価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミンが挙げられ; 4価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、メチレングリコシド、ジグリセリンが挙げられ; 5価以上のアルコールとしては、アドニトール、アラビトール、キシリトールなどのペンチトール、ソルビトール、マンニトール、イビトール、タリトール、ズルシトールなどのヘキシトール; 糖類例えば、グルコース、マンノース、フラクトース、ソルボースなどの単糖類、ショ糖、クレハロース、ラクトース、ラフィノースなどの少糖類; エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール、グリセリ

ン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールのグリコシド; トリグリセリン、テトラグリセリンなどのポリグリセリン; ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどのポリペンタエリスリトール; テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノールなどが挙げられる。

【0047】多価フェノールとしては2～6価で、炭素数2～20の多価フェノール類、例えばピロガロール、ハイドロキノ、フロログルシンなどの単環多価フェノール; ビスフェノールA、ビスフェノールスルホンなどのビスフェノール類; フェノールとホルムアルデヒドの縮合物(ノボラック)等、例えば米国特許第3265641号明細書に記載のポリフェノール等が挙げられる。アミン類としては、アンモニア、1～8価で炭素数1～20の脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環式アミンおよび芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、モノー、ジーおよびトリーエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン類; 炭素数1～20のアルキルアミン類; 炭素数2～6のアルキレンジアミンたとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン; ポリアルキレンアミンたとえばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。脂環式アミンとしては、イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミンなどが挙げられる。複素環式アミンとしては、アミノエチルピペラジンおよびその他特公昭55-21044号公報記載のものが挙げられる。芳香族アミンとしては、アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエーテルジアミンが挙げられる。

【0048】前記活性水素原子含有化合物に付加させるアルキレンオキサイド(以下AOと略記)としては、炭素数2～4のアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド(以下それぞれEO、POと略記)、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-または2, 3-ブチレンオキサイド等、およびこれらの組合せが挙げられる。好ましいのは、POおよびEOとPOの組合せである。アルキレンオキサイドの付加形式は、特に限定されず、たとえばブロック付加あるいはランダム付加が挙げられ、その他下記の付加様式が挙げられる。

- (i) PO-AO' の順序で付加したもの(チップド)
- (ii) PO-AO'-PO-AO' の順序で付加したもの(バランスド)
- (iii) AO-PO-AO' の順序で付加したもの
- (iv) PO-AO'-POの順序で付加したもの(活性セカンダリー)などのようなブロック付加物
- (v) POおよびAO' を混合付加したランダム付加物
- (vi) 特開昭57-209920号公報の順序で付加したもの

(vii) 特開昭53-13700号公報記載の順序で付加したもの等のようなランダムブロック付加物
上記(i)～(vii)のAO'はPO以外のアルキレンオキサイドを表す。

【0049】ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基をさらにアルコールまたはカルボン酸で一部封鎖したエーテル化物(例えばメチルエーテル体、イソプロピルエーテル体およびフェニルエーテル体など)およびエステル化物(例えば酢酸エステル及び安息香酸エステル)が挙げられる。ポリエステルポリオールの例としては多価アルコールと多塩基酸の反応物があげられる。多価アルコールとしては、ポリエーテルポリオールに記載したものと同一ものが挙げられる。多塩基酸としては、2～8価で炭素数3～20のもの、例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、これらの酸無水物などをあげることができる。またカプロラクトン、メチルカプロラクトンなどのラクトン類をグリコールなどで開環重合させて得られるポリエステルポリオールも好適な例である。これらを80～200℃で反応させて得られる。

【0050】ポリエーテルポリエステルポリオールの例としては、前記ポリエーテルを原料として、これと前記多塩基酸とをポリエステル化反応に付すことによって得られるもののほか、エポキシ化合物と酸無水物の開環共重合反応によって得られる1分子中にポリエーテル、ポリエステルの両セグメントをもつ化合物等をあげることができる。ポリエステルアミドポリオールの例としては、上記ポリエステル化反応に際し、たとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、水添キシリレンジアミン、エタノールアミン、プロパノールアミンのようなアミノ基を分子中に1～5個有し、炭素数2～20のアミンまたはアミノアルコール等をあわせて使用することによって得られる。

【0051】アクリルポリオールは、1分子中に1個以上のヒドロキシル基を有する重合性単量体と、これと共重合可能な他の単量体を共重合することによって合成することができ、従来公知のアクリルポリオールを指す。ヒドロキシル基含有単量体としてはヒドロキシアルキル(炭素数2～6)(メタ)アクリル酸エステル、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、トリメチロールプロパンモノアクリル酸エステル、ポリ(2～8価)ヒドロキシアルキル(炭素数2～20)マレエート及びフマレエート等があげられる。共重合可能な単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸およびそのメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシルエステル、マレイン酸、フ

マル酸、イタコン酸およびそれらの上記に対応するエステル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニル単量体等が挙げられる。

【0052】ポリウレタンポリオールとしては、例えばポリオールとポリイソシアネートの反応物で末端にヒドロキシル基を有するものがあげられる。ポリオールとしては前記のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエステルアミドポリオール及び多価アルコールと同じものが挙げられる。ポリイソシアネートとしては、例えば炭素数(NCO基中の炭素を除く)6～20の芳香族ポリイソシアネート(たとえば2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジアミノフェニルメタン(ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)またはその混合物との縮合物生成物:ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5～20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物)のホスゲン化合物:ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)など];炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート(たとえばヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど);炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート(たとえばイソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート);炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート(たとえばキシリレンジイソシアネートなど);およびこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など);および特開昭61-76517号公報記載の上記以外のポリイソシアネート;およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。また上記ポリオールの一部分をエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミンなどのようなアミノ化合物に置き換えて反応させた生成物もポリウレタンポリオールとして使用することができる。また、ウレタン化の反応の際には後述するウレタン化触媒を使用する。

【0053】エポキシポリオールの例としては、ポリフェノール化合物あるいはその核水素化合物とエピクロロヒドリンとを反応させて得られる縮合系エポキシ樹脂であり、またこれ以外にもたとえば脂肪酸とエポキシ樹脂を反応させて得られるエポキシエステル樹脂や、アルカノールアミンと反応させて得られる変性エポキシ樹脂も使用することができる。ポリオキシアルカンの例として

10

20

30

40

50

は、酢酸ビニル単独共重合体もしくは他のエチレン結合を有する共重合性モノマーとの共重合体けん化物、あるいはポリブタジエンポリオールなどがあげられる。

【0054】本発明において、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、エポキシ変性ポリオール、ポリヒドロキシアルカン、油変性ポリオールおよびびんし油からなるポリオール、低分子量ポリオール（たとえば前記多価アルコール、好ましくは常温で液状のもの）の、これらの組み合わせも使用してよい。ポリオールの分子量は通常100～1000、000、好ましくは500～5000、さらに好ましくは1000～2000である。ポリオールの水酸基価は通常5～280、好ましくは10～200、さらに好ましくは20～150である。

【0055】ポリイソシアネートとしては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用でき、このようなポリイソシアネートとしては、ポリウレタンポリオールを合成する際に使用する前記のポリイソシアネートと同じものが使用できる。これらのうちで好ましいものは、商業的に容易に入手できるポリイソシアネート、たとえば2,4-および2,6-TDI、およびこれらの異性体の混合物、粗製TDI、4,4'-および2,4'-MDI、およびこれらの異性体の混合物、粗製MDIとも称せられるPAPI、およびこれらポリイソシアネート類より誘導されるウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基を含有する変性ポリイソシアネート類である。本発明において、ポリウレタン製造に際してのイソシアネート指数 $[\text{NCO}/\text{活性水素原子含有基の当量比} \times 100]$ は、通常80～140、好ましくは85～120、とくに好ましくは95～115である。またイソシアネート指数を上記範囲より大幅に高くして（たとえば300～1000またはそれ以上）ポリウレタン中にポリイソシアヌレートを導入することもできる。これらのうち好ましいものは、TDI、MDI、粗製MDI、カルボジイミド基含有変性MDIおよびこれらの2種以上の併用である。

【0056】架橋剤としては、ポリエーテルポリオールの原料として挙げた、多価アルコール類、多価フェノール類、アルカノールアミン類、ポリアミン類、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコールなどの多価アルコール；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンが挙げられ、これらの架橋剤は、単独または混合して使用することができる。架橋剤の使用量は、架橋剤の種類によっても異なるが、通常、ポリオール100質量部に対して、2～20質量部、好ましくは、3～10質量部である。架橋剤の量が2質量%以上ではポリウレタンフォームの硬度が十分得られ、

20質量%以下であると硬度が高くなりすぎることがなく、成形品内部にワレが発生しない。

【0057】触媒としては、ポリウレタンに通常使用される公知のものが使用される。例えば3級アミン類〔トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル、N-メチルモルホリン、ジメチルアミノメチルフェノール、N-メチル-N-ジメチルアミノエチルピペラジン、ピリジン等〕およびこれらの酸ブロック化合物；カルボン酸の金属塩（酢酸ナトリウム、オクチル酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、スタナスオクトエート、ジブチルスズジラウレート等）；アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルコキシドもしくはフェノキシド（ナトリウムメトキシド、ナトリウムフェノキシド等）；4級アンモニウム塩（テトラエチルヒドロキシルアンモニウム等）；イミダゾール類（イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等）；並びに、スズ、アンチモン等の金属を含有する有機金属化合物（テトラフェニルスズ、トリブチルアンチモンオキサライド等）等が挙げられる。これらの触媒は、単独または混合して使用することができる。これらのうち好ましいものは、3級アミン類の酸ブロック化合物およびこれらと3級アミン類および/またはスズを含有するカルボン酸の金属塩との併用である。触媒の使用量は、触媒の種類によっても異なるが、通常、ポリオール100質量部に対して、0.5～10質量部である。触媒の使用量が0.5質量部以上では成形品の樹脂化が十分に膨れ等の問題が発生せず、10質量部以下であると反応性が適度である。プレポリマーは、過剰のポリイソシアネートとポリオールとを加温下（好ましくは40～100℃）で反応させて得られる。プレポリマー中のイソシアネート（NCO基）含量は通常4～28質量%、好ましくは10～25%である。イソシアネート含量が4質量%以上では強度物性が良好である。

【0058】④ビニル樹脂；ビニル樹脂はモノマーが共重合した樹脂であり、共重合可能なモノマーが共重合した樹脂であり結果として水不溶～難溶性であれば原料モノマーとしては前記(ロ)を使用してもよいし、使用しなくてもよい。(ロ)以外のモノマーの具体的な例としては、以下の(1)～(5)のものがあげられる。

(1) 炭素数2～9のオレフィン

(エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、1-ヘプテン、ジイソブチレン、1-オクテン、1-ノネン、ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等)；

(2) スチレン及びその誘導体（炭素数9～14）

(スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,5-トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、n-ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン等)；

チレン等) ;

【0059】 (3) モノ (メタ) アクリル酸及びそのアルキルエステル又はヒドロキシアクリルエステル (炭素数4~24)

((メタ) アクリル酸、 (メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、 (メタ) アクリル酸メチル、 (メタ) アクリル酸エチル、 (メタ) アクリル酸プロピル、 (メタ) アクリル酸ブチル、 (メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、アルキルの炭素数4~21の (メタ) アクリル酸アルキルエステル等) ;

(4) 分子量62~5,000のポリエチレングリコール及び/またはポリプロピレングリコールの (メタ) アクリル酸エステル (エチレングリコール (メタ) アクリレート、ジエチレングリコール (メタ) アクリレート、トリエチレングリコール (メタ) アクリレート、重合度4~16のポリエチレングリコールの (メタ) アクリレート等 ;

【0060】 (5) 分子量62~5,000の多官能 (2~6価) アルコールのモノ (メタ) アクリル酸エステル (エチレングリコール (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオール (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオール (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオール (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール (メタ) アクリレート、グリセリン (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール (メタ) アクリレート、ジグリセリン (メタ) アクリレート、 α -メチルグルコシド (メタ) アクリレート、グルコース (メタ) アクリレート、フルクトース (メタ) アクリレート、キシリット (メタ) アクリレート、マンニト (メタ) アクリレート、ソルビトール (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトール (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物の (メタ) アクリレート等 ;

(6) ニトリル基含有ビニル系モノマー (メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン等 ;

【0061】 (7) ビニルエステル

酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソプロベニルアセテート、ビニル (メタ) アクリレート、メチル-4-ビニルベンゾエート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート等 ; 等が挙げられる。これらのモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。また、共重合体は、ブロック型でもランダム型でもかまわない。

【0062】 また、グリシジル (メタ) アクリレートと (1) ~ (5) との共重合体もビニル樹脂の中に含まれる。重合比率は特に制限は無いが、耐熱性の観点から、

グリシジル (メタ) アクリレートがポリマー全体を100質量部として20~80質量部の比率が好ましく、被膜樹脂強度の観点から、グリシジル (メタ) アクリレートが30~65質量部の比率がさらに好ましい。④の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (GPC法) により測定できる。重量平均分子量以下は好ましくは1,000~100万であり、被膜樹脂強度の観点から2,500~100万がさらに好ましい。また、樹脂粘度の観点から、2,500~40万が特に好ましい。

【0063】 ④は上記モノマーと下記の反応溶剤、重合開始剤を混合して後記の被覆方法によって被覆した後、例えば加熱重合する。反応溶剤としては反応を阻害せず原料及び生成物を溶解するものであれば特に制限はないが、例えばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン等が用いられる。重合開始剤としては特に制限はないが、例えばパーオキシド系ラジカル開始剤 [ベンゾイルパーオキシド、ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシドなど]、アゾ系ラジカル開始剤 [2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (1-シクロヘキサニルカルボニトリル) など] などが用いられる。重合開始剤の量は、モノマー100質量部に対して通常0.01~1質量部、好ましくは0.05~0.5質量部である。反応温度は、通常0~150℃、好ましくは50~120℃である。また、熟成時間は、通常0~30時間、好ましくは4~15時間である。これら

(i) の反応型樹脂もそれぞれ単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。これらのうちで好ましくはウレタン樹脂、エポキシ樹脂であり、特に好ましくはウレタン樹脂である。これら (i)、(ii) 及びその他の水不溶性及び/又は水難溶性樹脂についても「接着ハンドブック (第3版)」（編者：日本接着学会、日刊工業新聞社、平成6年発行）に記載されているものが挙げられる。

【0064】 水不溶性及び/又は水難溶性樹脂のシール前の形態、すなわちシートの中に存在させる形態としては、例えばフィルム、コーティング剤、接着剤から選ばれるものが挙げられる。フィルムとしては、熱可塑性フィルムが好ましい。水不溶性及び/又は水難溶性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは5000~100万、特に好ましくは1万~100万である。フィルムの厚みは特に限定はないが、好ましくは10 μ ~4mm、特に好ましくは30 μ ~2mmである。コーティング剤としては、重量平均分子量が好ましくは1000~50万、特に好ましくは5000~20万の水不溶性及び/又は水難溶性樹脂が使用できる。コーティング剤の濃度は刷毛、ローラー等で塗布できれば限定はないが、好ましく

は 10～100 質量%である。コーティング剤を希釈する際に溶剤（トルエン、キシレン等の芳香族系、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系等）が使用できる。樹脂を水分散状態にして塗布し、水分を蒸発させて接着してもよい。粉末を塗布して熱溶解して接着してもよい。コーティング剤の塗布量は、固形分の質量で、好ましくは $0.1 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である。接着剤としては、重量平均分子量が好ましくは 1000～30 万、特に好ましくは 3000～15 万の水不溶性及び／又は水難溶性樹脂である。接着剤の濃度、塗布量等もコーティング剤と同じでよい。ホットメルト接着剤、粘着剤もこの中に包含される。これらの形態の内では好ましくはフィルム、コーティング剤、接着剤であり、特に好ましくはフィルムである。

【0065】本発明のゲル化材は、吸水性樹脂をシートに包みシールして封入することにより形成される。封入形態は特に限定されず、例えばシートを袋状にする方法があげられる。ゲル化材の製造方法は特に限定されない。シートを袋状にする場合、袋はシートを二枚重ねてシールし袋状にしてもよいし、三枚以上重ねて袋状にしてもよい。一部が開いた最初から袋状のものに吸水性樹脂を入れた後開いた部分をシールして袋にしてもよい。袋にする方法としてはシートの一部を除きシールした後吸水性樹脂を入れ、その後残りの部分をシールする方法、シートの上に吸水性樹脂を置き、その周囲をシールしてしまう方法等が挙げられる。

【0066】シール方法は、ゲル化材の輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度にシールされていれば特に限定はないが、通常ヒートシール（熱融着）、圧接着等で行われる。熱融着の温度は、好ましくは $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $70 \sim 200^\circ\text{C}$ である。圧接着の圧は、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ である。これらの内好ましくはヒートシールである。通常は加圧下でヒートシールが行われる。条件は上記と同じでよい。シールは少なくとも一部に上記水不溶性及び／又は水難溶性樹脂を使用する。シールはシート間に水不溶性及び／又は水難溶性樹脂シール材を介在させて行われる。

【0067】シール材として水不溶性及び／又は水難溶性フィルム若しくはコーティング剤を使用する場合は、シートの片面に水不溶性及び／又は水難溶性フィルムを貼り合わせ若しくはコーティングした後、シートの水不溶性及び／又は水難溶性フィルム若しくは水不溶性及び／又は水難溶性コーティング面をシール部の内側にしてシールするか、一枚のシートの水不溶性及び／又は水難溶性フィルム若しくはコーティング面を内側にして一方のシートと合わせシールしてもよい。また、シートの間

に水不溶性及び／又は水難溶性フィルムを挿入しシールしてもよいし、コーティングの場合コーティング面が乾燥する前にシールしてもよい。接着剤を使用する場合もコーティングと同様であるが、特にシール部のみ接着剤を塗布するのが好ましい。シートの間接着剤を挿入するか片方か両方のシートに接着剤を塗布した後シートに接着剤塗布面を合わせシールする。これらの方法を結合させることも可能である。これらの内好ましくは水不溶性及び／又は水難溶性フィルムを貼り合わせたシート同士、又はコーティング剤をコーティングしたシート同士を合わせてシールする方法である。これらの方法は作業性の面でも効率的である。

【0068】吸水性樹脂の封入に使用される全シートの面積の内、透水性を有する部分の占める面積は 25%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましく、75%以上が特に好ましい。最も好ましくは 100%である。25%以上であれば吸水性樹脂がすばやく吸水する水の量が十分に速く供給される。透水性を有する部分以外の部分はここでのいう透水性を持たないことを指し、前記の水が通る貫通孔を有さないものであるか、貫通孔があり通気性があっても水を通さないものをいう。材質は透水性を有する部分のもと同じでよい。

【0069】シートは吸水性樹脂を入れた後シールされるが、シートを袋状とする場合シールされる全外周の長さの内、水不溶性及び／又は水難溶性高分子でシールされる部分の占める割合は袋の全外周長さの 25%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましく、75%以上が特に好ましい。最も好ましくは 100%である。25%以上であればシール部が開封後吸水性樹脂が外部に出る時間が少なくなるからである。好ましくは袋の全外周を水不溶性及び／又は水難溶性高分子でシールするのがよい。水不溶性及び／又は水難溶性高分子でシールされていない残りの部分は縫製してもよいが特に限定はない。シールの巾は取り扱い時に吸水性樹脂が袋から洩れなければ特に限定はないが、好ましくは $1 \sim 30 \text{ mm}$ であり、特に好ましくは $5 \sim 15 \text{ mm}$ である。

【0070】ゲル化材の形状は用途に応じて設定すればよく、袋状とする場合、円形、四角形（長方形、正方形、菱形、台形等）、三角形等任意の形でよく、特に限定はないが好ましくは四角形である。大きさも特に限定されないが、好ましくは四角形（特に長方形等）の 1 辺が $5 \sim 30 \text{ cm}$ 、特に好ましくは $7 \sim 20 \text{ cm}$ である。1 辺が 5 cm 以上であればゲル化材を生産する場合の効率もよく、 30 cm 以下であると大きすぎて取り扱いが困難になることもない。ゲル化材の 1 個に封入される吸水性樹脂の量は、好ましくは $0.01 \sim 0.6 \text{ g/cm}^2$ であり、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ g/cm}^2$ であり、特に好ましくは $0.1 \sim 0.4 \text{ g/cm}^2$ である。

【0071】また、本発明のゲル化材には吸水性樹脂に

加えて、必要に応じて、消臭剤、芳香剤、殺菌剤、防かび剤、防腐剤、消泡剤〔アルコール系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、リン酸エステル系消泡剤、金属石鹸系消泡剤、鉱物油系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、シリコン系消泡剤等〕、発泡剤〔炭酸アンモニア、重炭酸ソーダ、ニトロユリア等の無機系発泡剤、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-tert-ブチルエンスルホニルヒドラジド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスホルムアミド等の有機系発泡剤等〕、ブロッキング防止剤〔例えばシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系ブロッキング防止剤、粒子径10μ以下の熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂、熱可塑性ポリウレタンウレタ樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂等の有機系ブロッキング防止剤等〕、界面活性剤、脱酸素剤〔黄リン、アルカリ性ピロガロール等の還元剤等〕、増量剤（CMC等）等を添加することができる。添加量は、吸水性樹脂の吸水膨潤を妨げない範囲であれば特に限定はないが、好ましくは吸水性樹脂100質量部に対して50質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

【0072】本発明のゲル化材を水性液状物に浸漬すれば、シートの透水性を有する部分を通して袋に侵入した水を吸水性樹脂が吸水膨潤し、その結果膨潤圧によってシートの接着面が破壊されることによって水不溶性及び／又は水難溶性樹脂によるシール部が開封されることになる。シール部が開封されると吸水性樹脂が袋の外部に出て一気に吸水膨潤し水性液状物をゲル化させるのである。

【0073】本発明によれば、破袋し難く、製袋の加工性が良く且つ透水性のある不織布等のシートを用いて袋を作製するに当たり、このシートに薄い水不溶性及び／又は水難溶性フィルムを貼り合わせたシート、又は水不溶性及び／又は水難溶性フィルムを貼り合わせる代わりに水不溶性及び／又は水難溶性樹脂をコーティングしたシートを用い、ヒートシール等により袋を作りその中に吸水性樹脂を封入すると、水性液状物中で透水性シート面から水が侵入し、吸水性樹脂が吸水膨潤し、その膨潤圧でシートの接着面が破壊されることによってシール部が開封して内容物の吸水性樹脂が出て水性液状物を素早くゲル化させることができる。

【0074】本発明のゲル化材を使用する対象となる、水性液状物としては含水液状物であればよく、特に限定はない。液状物中の混雑物としては、砂、粘土、砂利、無機の酸化物、水酸化物、ゴム、プラスチック片、ガラス片、木くず、繊維くず、樹脂、カーボン、炭水化物、タンパク質、固形脂肪、塗料、微生物、肉片、生物の死骸等の固形物や、水以外の有機溶剤、脂肪油、鉱油、石油、活性剤等の液状物が混合されていてもよい。

【0075】水性液状物における水の割合は特に限定は

ないが、好ましくは50質量%以上である。該水性液状物の具体例としては、雨水、水道水、井戸水、河川水、池・湖沼水、海水、泥水等の一般水；鉱山、土木・建築工事現場、紙パルプ工場、繊維・染色工場、機械・金属加工工場、塗料製造工場、鉱石精練工場、化学工場、電気・電子関連工場、病院等の医療産業施設、食品加工工場、窯業、浄水場、下水処理場、家庭等から発生するヘドロ状の排水・廃液等が挙げられる。該液状物は静止した状態のものでもよいし、流動している状態のものでもよい。

【0076】本発明のゲル化材は、水性液状物に投入し、好ましくは液全体を攪拌することにより、短時間（通常1分程度）に水性液状物をゲル化させることができる。ゲル化材中の吸水性樹脂と対象となる水性液状物中の水との割合は、好ましくは質量比で1:500～1:10であり、特に好ましくは1:400～1:50である。攪拌は液全体が軽く混ざる程度で十分である。攪拌機としては汎用のものが使用でき、特に限定はない。5リットル以下の液量であればヘラを使って手で混ぜる程度の攪拌で充分である。

【0077】本発明の土のう代替品は、本発明のゲル化材が透水性の袋の中に封入されてなるものである。透水性の袋の材質としては前記のシート透水性を有するものと同じものが使用できる。袋の大きさは本発明のゲル化材を封入できる大きさであれば特に限定はないが、好ましくは20～50cm×50～80cm、さらに好ましくは30～45cm×50～70cmからなる袋である。袋の形もゲル化材と同様に限定はない。本発明の土のう代替品は、本発明のゲル化材を好ましくは1～10個、さらに好ましくは1～6個、特に好ましくは1～4個封入するものである。土のう代替品の中にゲル化材を同じ間隔となるよう両面テープで固定すると運搬時にゲル化材が動かず偏ることがなく、使用時に均一なゲル化となる。間隔の巾は好ましくは1～15cm、特に好ましくは3～10cmである。本発明のゲル化材が土のう代替品を構成する袋の面積に占める割合は好ましくは10～70%であり、特に20～50%が好ましい。本発明の土のう代替品は、吸水性樹脂の粉末を直接袋に封入した場合の様な土のう代替品から生じるような洩れは生じない。本発明の土のう代替品は通常の土のうと同様に利用することができるが、例えば洪水、大雨等に際して、堤防、ビル、家屋等を守るために雨水の侵入防止として好適に使用できる。

【0078】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例1

「ハビックス JS45HD-W」（ハビックス社製、乾式パルプ不織布）に、厚さ30μmで全面に直径約1mmの貫通孔が多数存在するポリエチレン（PE）フィ

10

20

30

40

50

ルムをラミネートしたシート (a) を $10 \times 15 \text{ cm}$ の大きさの長方形に切り、これに PE フィルム側を重ねて 3 方の端 (辺) をヒートシールして袋を製造した。この中に「サンフレッシュ ST-573」(アクリル酸系吸水性樹脂、三洋化成工業社製) 50 g を入れ、次いで開口部を巾 1 cm でヒートシール (180°C 、 3 kg/cm^2 で 0.5 秒間) して本発明のゲル化材 (A) を作製した。

実施例 2

実施例 1 と同じ「ハビックス JS45HD-W」と上

実施例 3

実施例 1 と同じ大きさの「ハビックス JS45HD-W」の上に「サンフレッシュ ST-573」 50 g を置き、同じ大きさの「ハビックス JS-45HD-W」をその上に重ね 4 方の端に市販のポリウレタン系のホットメルト接着剤を巾 1 cm で塗布した。その後塗布した部分をヒートシールして本発明のゲル化材 (C) を作製した。

* 20

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
	ゲル化材 A	ゲル化材 B	ゲル化材 C	ゲル化材 D
落下試験	破裂せず	破裂せず	破裂せず	破裂した
ゲル化試験	48 秒	37 秒	49 秒	1 分 40 秒

【0081】実施例 4

$40 \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$ の大きさの 30 メッシュの麻袋の中に実施例 1 で得たゲル化材 (A) 4 個を図. 1 の様に入れ、両面テープで固定した後開口部を縫製して吸水性の土のう代替品を作製した。この土のう代替品を水道水に 4 分間浸漬すると均一に吸水膨潤して 20 kg の重さになった。

比較例 2

実施例 3 と同じ麻袋を用い、その中に「サンフレッシュ ST-573」 200 g を入れた後開口部を縫製して吸水性の土のう代替品を作製した。この土のう代替品からは吸水性樹脂が麻袋から漏れた。土のう代替品を水道水に 4 分間浸漬すると吸水膨潤は均一でなくさらに重さは 14 kg であった。

【0082】

【発明の効果】本発明のゲル化材は下記の効果を奏する。

(1) 水性液状物中で水不溶性及び／又は水難溶性樹脂によるシール部が高吸水性樹脂の膨潤力で破壊され内容物の吸水性樹脂が一気にでるので、水性液状物を急速に

* 比較例 1

パルプ不織布と PE フィルムをラミネートしたシート

(a) に替えて「ディゾルボ WAL」(三島製紙社製、水崩壊性紙に PVA フィルムをラミネートしたもの) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてゲル化材 (D) を作製した。

【0079】上記ゲル化を用いて以下の試験を行った。

試験方法

(1) 落下試験

ゲル化材を温度 5°C 、湿度 $30\% \text{ R.H.}$ の恒温恒湿機の中へ入れ 24 時間放置した後取り出し、直ちに 1.5 m の高さからコンクリートの床に自然落下させ袋の破裂の状況を見る。

(2) ゲル化試験

3 L のポリビーカーに水道水 2 L を入れ、液温を 25°C に調節後ゲル化材を投入し、水道水全体がゲル化するまでの時間を測定する。その結果を表 1 に示す。

【0080】

【表 1】

ゲル化することができる。

(2) ゲル化材の輸送時や取り扱い時に破袋し難く、且つ製造時の加工性がよい。また、本発明のゲル化材を透水性の袋で包んだ土のう代替品は運搬が容易で、袋からの吸水性樹脂の洩れもなく、均一で速いゲル化が生ずるので有効な土のう代替品となる。

【0083】

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 (a) は本発明の土のう代替品の構成を示す斜視図、図 1 (b) は図 1 (a) の土のう代替品が水に浸漬されて膨潤した状態を示す斜視図である。

【0084】

【符号の説明】

1. 土のう代替品
2. ゲル化材
3. 麻袋
4. 縫製部分
5. 膨潤した土のう代替品

【図 1】

